

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE04/1645



REC'D 24 SEP 2004	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 33 996.5

**Anmeldetag:** 25. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:** Robert Bosch GmbH, 70442 Stuttgart/DE

**Bezeichnung:** Mikrostrukturierter chemischer Sensor

**IPC:** G 01 N 27/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

<p><b>PRIORITY DOCUMENT</b></p> <p>SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)</p>
--

Ebert

14.07.2003

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5

Mikrostrukturierter chemischer Sensor

Die Erfindung betrifft einen chemischen Sensor, mit einer auf einem Substrat angeordneten ersten Metallisierungsebene, in der eine Elektrodenstruktur ausgebildet ist, einer auf der ersten Metallisierungsebene aufgetragenen, durch Kontaktlöcher strukturierten Passivierungsschicht, und mit einer auf der Passivierungsschicht und in den Kontaktlöchern mittels Dispens-, Siebdruck- oder Inkjet-Verfahrens und anschließend dem Sintern erzeugten sensitiven Keramiksicht.

Chemische Sensoren, bei denen der elektrische Widerstand einer sensitiven, meist Metalloxide umfassenden, Schicht mit Hilfe einer Auswertestruktur, den Elektroden, auswertbar ist, sind insbesondere als Gas- oder Feuchtesensoren in vielen Ausführungen bekannt. Als sensitive Schichten zur Gasdetektion werden in der Regel poröse Keramiksichten, zum Beispiel  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{WO}_3$ , eingesetzt, deren elektrische Oberflächenleitfähigkeit sich bei Adsorption von Gasen ändert. Die porösen Keramiksichten können durch Dotierstoffe selektiv empfindlich für bestimmte Gase gemacht werden.

Die Resistivitäten solcher Keramiken sind sehr hoch. Dies führt dazu, dass die Messwiderstände ebenfalls groß werden. Die Auswertestruktur besteht deshalb üblicherweise aus einer Interdigitalstruktur (IDT; "Interdigitated Transducers"), also aus zwei koplanaren, fingerartig ineinander greifenden Elektroden. Dies entspricht einer Parallelschaltung der lateral zwischen den einzelnen Fingern unterschiedlicher Polarität gebildeten Widerstände und damit einem verringerten Sensor-Innenwiderstand bzw. einer erhöhten Empfindlichkeit des Sensors.

Häufig wird neben den Elektroden und dem Heizwiderstand noch ein Temperaturmesswiderstand auf dem Sensor vorgesehen, wobei alle Elemente der Metallisierung beispielsweise aus Platin in einer Metallisierungsebene strukturiert werden können. Um ein "Nachaltern" insbesondere des Temperaturmesswiderstandes zu verhindern, wird auf der Metallisierungsebene vielfach eine Passivierungsschicht, typischerweise Siliziumoxid, vorgesehen. Die Passivierungsschicht ist durch Kontaktlöcher zu strukturieren, um den Kontakt zwischen den Elektroden und der auf der Passivierungsschicht aufgetragenen sensitiven Schicht zu ermöglichen.

Während die Strukturen der Metallisierung und die sensitive Schicht herkömmlicherweise auf einem Aluminiumoxid-Substrat aufgebracht werden, sind inzwischen auch mikromechanisch, auf der Basis eines Silizium-Substrats, gefertigte Membran-Sensoren bekannt. Durch die thermische Abkoppelung der auf der Membran angeordneten Sensorstrukturen vom Substrat ergibt sich eine verringerte Leistungsaufnahme des Sensors.

Ein mikrostrukturierter Silizium-Membransensor mit einer auf einer  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Membran aufgetragenen sensitiven Schicht ist zum Beispiel aus der DE 197 10 358 A1 bekannt. Bei dem bekannten Sensor werden allerdings, anders als beim gattungsgemäßen Sensor, nur die Heiz- und Temperaturmessstrukturen mittels einer Siliziumoxid-Schicht passiviert, auf die dann eine interdigitale, dreidimensionale Elektrodenstruktur aufgebracht wird, in die eine sensitive Schicht siebdrucktechnisch eingefüllt wird.

Generell muss bei der siebdrucktechnischen Erzeugung der sensitiven Keramiksicht diese nach dem Aufbringen als Dick-schicht-Paste noch versintert werden. Dabei auftretende oder verbleibende mechanische Spannungen, insbesondere Grenzflächenspannungen, können zur Ablösung von Schichtmaterial und Partikelgeneration führen. Die Auswirkungen von z.B.  $\text{SnO}_2$  o-

der  $WO_3$  auf andere mikromechanische Prozesse sind unklar, so dass allgemein eine Kontaminationsgefahr besteht. Die Porösität der beim Sintern entstehenden Metalloxid-Keramik ist einerseits wünschenswert, da die hohe Empfindlichkeit der Keramik eben durch das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis be-  
5 dingt wird. Gleichzeitig wirkt sich die Porösität jedoch negativ auf die mechanische Stabilität der Schicht aus. Die wichtigste Forderung an die Stabilität besteht darin, dass die Keramikschichten auf dem Untergrund und den Elektroden  
10 über die Lebensdauer des Sensors haften. Außerdem darf der elektrische Kontakt zwischen Keramik und Elektroden nicht degenerieren.

Derzeit werden die Keramikschichten direkt auf den Passivierungsschichten erzeugt. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Haftung der Keramiken vielfach ungenügend ist. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Situation hinsichtlich der Haftung zu verbessern.

20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen chemischen Sensor gemäß Anspruch 1 gelöst. Weiterbildungen und bevorzugte Maßnahmen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung baut auf dem gattungsgemäßen chemischen Sensor dadurch auf, dass eine Haftvermittlerschicht vorgesehen ist, die als zweite Metallisierungsebene ausgebildet ist und die zwischen der Passivierungsschicht und der Keramikschicht angeordnet ist.

30 Durch die obere der in zwei Lagen aufgetragenen Metallisierung ist es möglich, die porösen sensitiven Keramikschichten besser an den durch die Passivierungsschicht gegebenen Untergrund anzubinden. Gleichzeitig führt die in der oberen Ebene jeweils zwischen zwei Kontaktlochoffnungen angeordnete metallische Haftvermittlerschicht zu einer starken räumlichen Ein-  
35 grenzung der elektrischen Feldlinien, damit auch der Strompfade zwischen zwei Interdigitalelektrodenfingern, wodurch

letztlich eine starke Eingrenzung der aktiven Zone in der sensitiven Keramik bedingt ist, was mit dem Vorteil eines verbesserten Schutzes vor Sensorvergiftung, zum Beispiel durch Silikon, einhergeht. Darüber hinaus eröffnet sich erfindungsgemäß die Möglichkeit einer aktiven elektrischen Nutzung der zweiten Metallisierungsebene, insbesondere, aber nicht nur, im Zusammenhang mit den Sensorelektroden. Die Haftvermittlerschicht kann im übrigen – bei Eignung als Bondmaterial – auch im Bondbereich des Sensors eingesetzt werden.

10

Vorzugsweise ist die zweite Metallisierungsebene so aufgebracht, dass sie in den Kontaktlöchern auf der ersten Metallisierungsebene zu liegen kommt.

15 Es kann nützlich sein, wenn eine weitere Passivierungsschicht zwischen der Haftvermittlerschicht und der Keramikschicht angeordnet und so strukturiert ist, dass die Haftvermittlerschicht teilpassiviert ist.

20 Es kann vorgesehen sein, dass in der Elektrodenstruktur der ersten Metallisierungsebene zwei koplanare Elektroden strukturiert sind, und dass die zweite Metallisierungsebene nicht auf definiertem elektrischen Potenzial liegt. In diesem Fall resultieren die erwähnten Vorteile hinsichtlich der Verbesserung der Haftung und der Eingrenzung der funktionellen Keramikzone durch Äquipotenzialflächen.

Alternativ kann aber auch vorgesehen sein, dass die Elektrodenstruktur der ersten Metallisierungsebene eine erste Elektrode bildet, und dass die zweite Metallisierungsebene als zweite Elektrode ausgebildet ist und auf definiertem elektrischen Potenzial liegt, so dass die sensitive Keramikschicht mit einer vertikalen Elektrodenanordnung versehen ist. Dadurch ergibt sich ein erheblich verkürzter Elektrodenabstand gegenüber dem sonst üblichen, lithografisch vorgegebenen lateralen Elektrodenabstand. Andererseits ist damit auch die laterale Ausdehnung der Keramikschicht nicht mehr durch mess-

30

35

technische Anforderungen vorgegeben und kann gegebenenfalls verringert werden.

5 In diesem Zusammenhang ist es besonders nützlich, die Elektroden als Interdigitalelektroden auszubilden, was jedoch auch bei allen anderen Ausführungsformen möglich ist.

10 Vorzugsweise sind in der ersten Metallisierungsebene zusätzlich zur Elektrodenstruktur eine Heizstruktur und eine Temperaturmessstruktur ausgebildet.

15 Bevorzugt sind die Strukturen der Metallisierung auf der Vorderseite eines Si-Substrats aufgebracht, das eine Membran aufweist.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen mit Bezug auf die Figuren näher erläutert. Es zeigen:

20 Figur 1 einen Querschnitt eines erfindungsgemäßen Sensors,

Figur 2, in gleicher Darstellung, eine Variante des Sensors,

Figur 3, in gleicher Darstellung, einen schematisch vereinfachten Ausschnitt aus dem Querschnitt gemäß Figur 1 bzw. 2.

30 Figur 1 zeigt ein Silizium-Substrat 1 in dem, beispielsweise durch Ätzen einer Kavität 2 von der Rückseite des Substrats 1 her, eine dielektrische Membran 3 erzeugt ist, die aus einer Schichtenfolge von zum Beispiel Siliziumdioxid und Siliziumnitrid bestehen kann. Über der Membran 3 befindet sich eine erste Metallisierungsebene, beispielsweise aus dem Material Platin. Diese Metallisierung ist so strukturiert, dass die Heizstruktur 4 und die Interdigitalelektrodenfinger unterschiedlicher Polarität IDT 1 und IDT 2, sowie gegebenenfalls  
35 ein Temperaturwiderstand 5 für den chemischen Sensor ausgebildet sind. Zur besseren Haftung der Platin-Metallisierung der ersten Metallisierungsebene ist es vorteilhaft, die o-

berste Membranschicht, hier Siliziumnitrid, oberflächlich in eine Siliziumoxidschicht 3' umzuwandeln.

5 Oberhalb der ersten Metallisierungsebene liegt eine Passivierungsschicht 6 (Zwischenisolationsschicht) aus z. B. CVD-Oxid, -Nitrid oder -Oxynitrid. In der Passivierungsschicht 6 befinden sich Löcher 7, die zur Kontaktierung der Keramikschicht 9 und der Bondlands dienen. Auf der Passivierungsschicht 6 liegt eine zweite Metallisierungsebene, die Haftvermittlerschicht 8, die zur Haftvermittlung für die Keramikschicht 9 dient, und die, wie weiter unten im Zusammenhang mit Figur 3 beschrieben, optional auf ein definiertes Potenzial gelegt werden und dann als zweite Interdigitalelektrode IDT 2 dienen kann, wobei in diesem Fall die erste Metallisierungsebene bezgl. der Auswertestruktur nur Interdigitalelektrodenfinger IDT 1 gleicher Polarität aufweist.

20 Wie Figur 2 zeigt, kann die zweite Metallisierungsebene so aufgebracht sein, dass sie in den Kontaktlochoffnungen 7 auf der ersten Metallisierungsebene zu liegen kommt. Eine weitere Passivierungsschicht 10 kann optional auf der zweiten Metallisierung 8 liegen. Sie enthält wiederum Löcher zu Anschlusszwecken.

30 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sensors wird der Silizium-Rohwafer zunächst thermisch oxidiert. Anschließend erfolgt die Abscheidung eines LPCVD-Nitrids bzw. die Erzeugung eines Oxids. Danach erfolgt auf der Vorderseite des Wafers die Abscheidung der ersten Metallisierung und deren Strukturierung in Heizer 4, Temperaturfühler 5 und Interdigitalelektrode IDT. Danach wird eine Passivierungsschicht 6 aufgebracht, beispielsweise ein CVD-Oxid. Auf der Rückseite des Wafers wird die Ätzmaske für das Kavernenätzen zum Erzeugen der Membran 3 definiert. Durch die verringerte Wärmeableitung ist der Sensor schneller ansteuerbar. Als Nächstes erfolgt das Aufbringen der Haftvermittlerschicht 8 bzw. der zweiten Metallisierungsebene, beispielsweise aus den Materialien Au,

Cr/Au, Pt, Pd, W oder Sn. Die Haftvermittlerschicht 8 wird darauf folgend so strukturiert, dass sie nur in dem Bereich zwischen den Interdigitalelektrodenfingern verbleibt, auf dem hinterher die Keramik haften soll sowie gegebenenfalls noch  
5 auf den Bondlands.

Auf der Vorderseite des Wafers werden dann die Kontaktlöcher 7 in die Passivierungsschicht 6 hinein geätzt, dabei kann die Haftvermittlerschicht 8 teilweise als Ätzmaske dienen. Das  
10 Aufbringen der Haftvermittlerschicht 8 und Ätzen der Kontaktlöcher 7 kann auch in umgekehrter Reihenfolge erfolgen.

Schließlich wird auf der Vorderseite einen Schutzlack aufgebracht und die Kavernen 2 von hinten durch anisotropes Ätzen hergestellt. Abschließend wird der Pastendot aufgebracht und  
15 in einem Ofen zur porösen Keramikschicht 9 gesintert. Weitere Details zu den an sich bekannten Verfahrensschritten lassen sich der oben genannten DE 197 10 358 A1 entnehmen.

Figur 3 zeigt zur Erläuterung der über die verbesserte Haftvermittlung hinausgehenden Funktion des erfindungsgemäßen Sensors einen Ausschnitt aus dem Querschnitt des Sensors. Die z-Skala ist stark überhöht dargestellt. Ebenfalls zur besseren Übersichtlichkeit ist die keramische Funktionsschicht 9 nicht abgebildet:

Zwischen den beiden Interdigitalelektroden IDT 1 und IDT 2 wird eine Spannung angelegt. Das Messsignal wird als Strom abgegriffen. Falls die obere, zweite Metallisierungsebene, also die strukturierte Haftvermittlerschicht 8, nicht auf definiertem Potenzial liegt, das heißt floatet, sind beide IDTs  
30 in der unteren, ersten Metallisierungsebene realisiert. Ohne die zusätzliche zweite Metallisierung bzw. Haftvermittlerschicht 8 würden die Strompfade zwischen den IDTs ausschließlich über die Keramikschicht laufen, wie in der Figur 3 durch  
35 den gestrichelt dargestellten Pfeil angedeutet. Mit der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht 8 verlaufen sie hingegen, wie dargestellt, zwischen dieser und den beiden IDTs.



Der Strompfad führt dann außerhalb der Kontaktlöcher 7 über die Haftvermittlerschicht 8. Eine Veränderung der Leitfähigkeit in der Peripherie des Keramikdots bzw. der Keramikschicht 9, zum Beispiel durch eine Vergiftung, spielt bei  
5 dieser Konfiguration vorteilhafterweise praktisch keine Rolle mehr, da die elektrischen Feldlinien und damit die Strompfade stark räumlich eingegrenzt sind.

Falls die obere, zweite Metallisierungsebene (Haftvermittlerschicht 8) auf ein definiertes Potenzial (z.B. 0V) gelegt  
10 wird, kann sie als IDT 2 verwendet werden. Der Elektrodenabstand ist in diesem Fall effektiv etwa halb so groß wie bei floatender Haftvermittlerschicht 8.

## Bezugszeichenliste

1	Substrat
2	Kavität
3	Membran
3'	reoxidierte, oberste Membranschicht
4	Heizstruktur
5	Temperaturmessstruktur
6	Passivierungsschicht
7	Kontaktloch
8	Haftvermittlerschicht (zweite Metallisierungsebene)
9	sensitive Keramikschiht
10	zweite Passivierungsschicht
IDT 1	erste Sensorelektrode
IDT 2	zweite Sensorelektrode

## Patentansprüche

1. Chemischer Sensor, mit einer auf einem Substrat (1) angeordneten ersten Metallisierungsebene, in der eine Elektrodenstruktur (IDT) ausgebildet ist, einer auf der ersten Metallisierungsebene aufgebracht, durch Kontaktlöcher (7) strukturierten Passivierungsschicht (6), und mit einer auf der Passivierungsschicht (6) und in den Kontaktlöchern (7) erzeugten sensitiven Keramikschrift (9),  
5 dadurch gekennzeichnet, dass eine Haftvermittlerschicht (8) vorgesehen ist, die als zweite Metallisierungsebene ausgebildet ist und die zwischen der Passivierungsschicht (6) und der Keramikschrift (9) angeordnet ist.  
15
2. Chemischer Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Metallisierungsebene so aufgebracht ist, dass sie in den Kontaktlöchern (7) auf der ersten Metallisierungsebene zu liegen kommt.  
20
3. Chemischer Sensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Passivierungsschicht (10) zwischen der Haftvermittlerschicht (8) und der Keramikschrift (9) angeordnet und so strukturiert ist, dass die Haftvermittlerschicht (8) teilpassiviert ist.
4. Chemischer Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Elektrodenstruktur (IDT) der ersten Metallisierungsebene zwei koplanare Elektroden  
30 (IDT 1, IDT 2) strukturiert sind, und dass die zweite Metallisierungsebene nicht auf definiertem elektrischen Potenzial liegt.
5. Chemischer Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
35 dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenstruktur (IDT) der ersten Metallisierungsebene eine erste Elektrode (IDT 1) bildet, und dass die zweite Metallisierungsebene als zweite E-

lektrode (IDT 2) ausgebildet ist und auf definiertem elektrischen Potenzial liegt, so dass die sensitive Keramikschi-  
cht (9) mit einer vertikalen Elektrodenanordnung versehen ist.

5 6. Chemischer Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden (IDT 1, IDT 2)  
als Interdigitalelektroden ausgebildet sind.

10 7. Chemischer Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Metallisierungs-  
ebene zusätzlich zur Elektrodenstruktur (IDT) eine Heizstruk-  
tur (4) und eine Temperaturmessstruktur (5) ausgebildet sind.

15 8. Chemischer Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen (4, 5, IDT) der  
Metallisierung auf der Vorderseite eines Si-Substrats (1)  
aufgebracht sind, das eine Membran (3) aufweist.

20 9. Chemischer Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Material für die zweite Me-  
tallisierungsebene Au, Cr/Au, Pt, Pd, W oder Sn umfasst.

10. Chemischer Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 9, da-  
durch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der sensitiven Ke-  
ramikschi-  
cht (9) mittels Siebdruck-, Dispens- oder Inkjet-  
Verfahren erfolgen kann.

## Zusammenfassung

### Mikrostrukturierter chemischer Sensor

- 5 Um bei einem Sensor mit einer auf einem Substrat (1) angeordneten ersten Metallisierungsebene, einer darauf aufgebracht, durch Kontaktlöcher (7) strukturierten Passivierungsschicht (6) und mit einer darauf und in den Kontaktlöchern (7) in Dickschichttechnik erzeugten sensitiven Keramikschi-
- 10 (9) die Haftung der Keramikschi- (9) zu verbessern, wird vorgeschlagen, dass eine Haftvermittlerschicht (8) vorgesehen ist, die als zweite Metallisierungsebene ausgebildet ist und die zwischen der Passivierungsschicht (6) und der Keramik-
- schicht (9) angeordnet ist.

15

(Figur 3)

Fig. 1

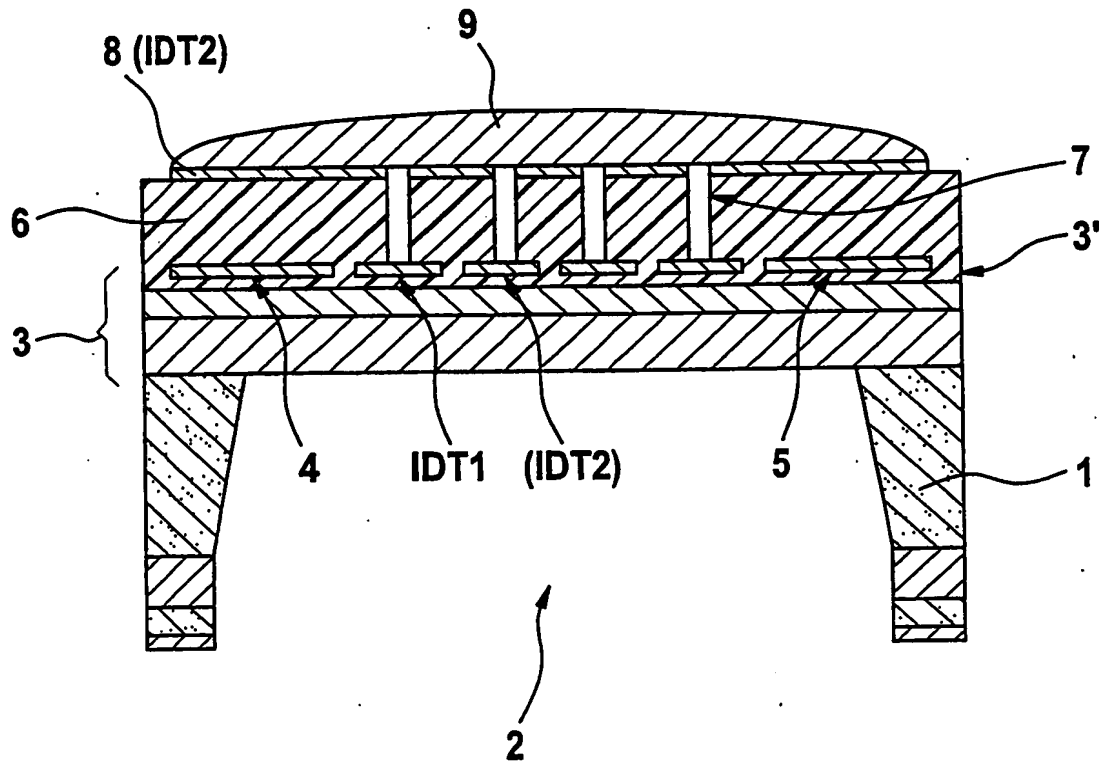


Fig. 2

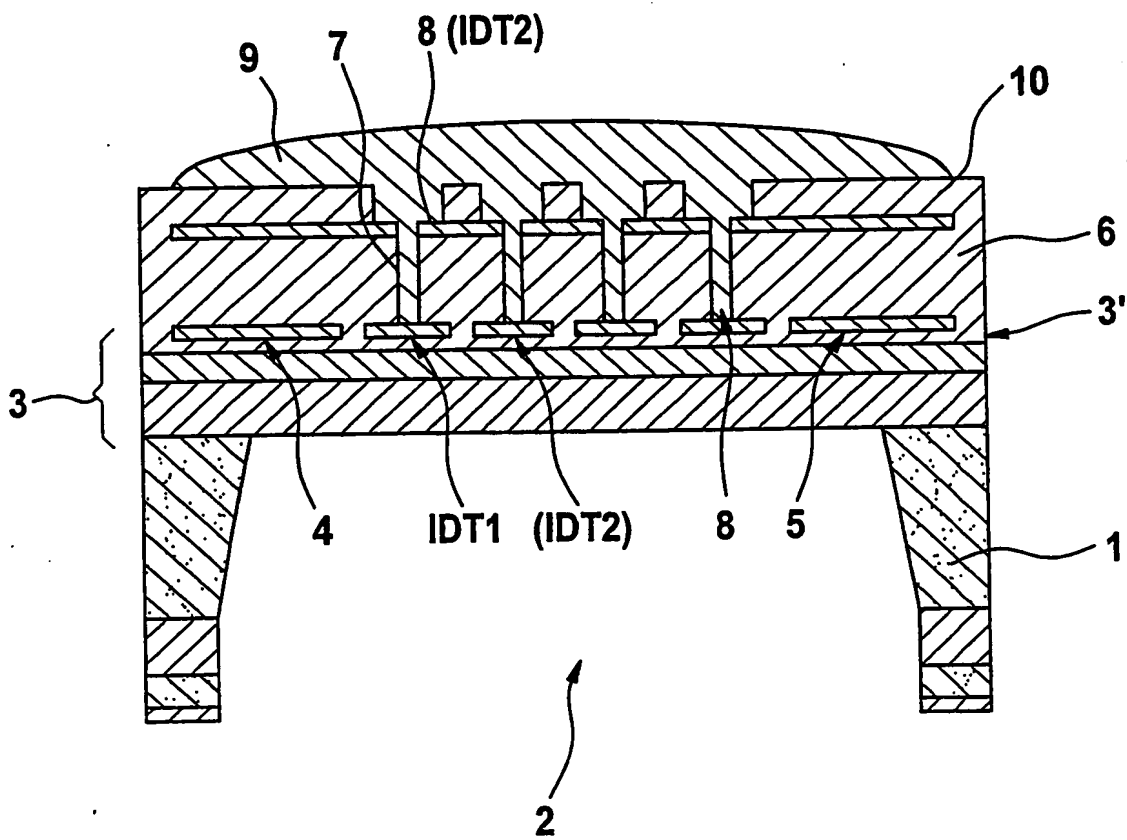


Fig. 3

